# **ALKALI HALIDE PHOSPHOR**

Patent number:

JP61073787

**Publication date:** 

1986-04-15

Inventor:

SHIMADA FUMIO; KANO AKIKO; TSUCHINO

HISANORI; AMITANI KOJI

Applicant:

KONISHIROKU PHOTO IND

Classification:

- international:

C09K11/61; G21K4/00

- european:

Application number: JP19840196367 19840918 Priority number(s): JP19840196367 19840918

Report a data error here

#### Abstract of JP61073787

PURPOSE: The TI-activated title phosphor having excellent luminescence brightness of accelerated phosphorescence, response characteristic, and persistence characteristic of accelerated phosphorescence, obtained by mixing a TI compound and other four kinds of coactivator components in the specified proportions, and baking this mixture in a weakly reducing atmosphere or a neutral atmosphere. CONSTITUTION: Coactivator components comprising compounds of LiX, NaX, RuX, CsX, etc. (A), BeX2, MgX2, etc. (B), YX3, LaX3, GaX3, etc. (C), TIX, TI2O, etc. (D), and Eu, Tb, Ce, etc. (E) in the proportions to give a composition of the formula (wherein MI is Li, Na, N or Cs; MII is Be, Mg, Ca, Sr, Ba, etc.; MIII is Y, La, Sm, Gd, Lu, Al, Ga, In, etc.; X, X', and X' each are a halo gen; A is Eu, Tb, Ce, Tm, Nd, Gd, Lu, Na, Mg, etc; 0<=X<0.9; 0<=a, b<0.5; 0<=c, d<0.2) are weighed and mixed. This mixture is baked at 450-1000 deg.C for 0.5-6hr in a weakly reducing atmosphere or a neutral atmosphere, and is then ground. This ground material is baked again under the same conditions as mentioned above, and is then quenched.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

# ⑲ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

# ⑩ 公開特許公報(A)

昭61-73787

@Int\_Cl\_4

識別記号

庁内整理番号

43公開 昭和61年(1986) 4月15日

C 09 K 11/61 G 21 K 4/00 4/00 7215-4H 6656-2G

審杳諳求 発明の数 1 (全7頁)。

40発明の名称

アルカリハライド螢光体

创特 昭59-196367

22H 頣 昭59(1984)9月18日

73発 明 者

文 4 亜 紀 子 日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 79発 老

B 加 野

憲 久

日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

明 79発 者 王` 野

日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

何発 明治 谷

日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内

社

弁理士 野田 の代 理

島

網

1. 発明の名称

アルカリハライド蛍光体

- 2. 特許請求の範囲
- 1) 組成式が

Rbiax . Hx X . aM X 2 1 F bH X 2 1 to T4 . dA ( 但し、Mithi, Na, K およびCsから選ばれる 少なくとも一種のアルカリ金属であり。HFはBe。 Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, CuおよびNiから遊ば ai れる少なくとも一種の二価金属であり、NaはSc. Y, La, Ce, Pr. Nd. Pm. Sm. Eu. Gd. Tb. Dy. Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, GaおよびInから選ば れる少なくとも一種の三価金属であり、X。X および X" はF, Cl, Brおよび1"から選ばれる 少なくとも一種のハロゲンであり、『Mild Ed. Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Na, Ag, Cu, Mg, Pb, Bi, Hnおよびin から 選ばれる少なくとも一種の金属でおる。 salt, xi a, b, c saltd tenent ::  $0 \le x < 0.9$ ,  $0 \le a < 0.5$ ,  $0 \le b < 0.5$ ,  $0 < c^{\circ}$ 

<0.2、0 ≤d<0.2 の範囲の数値である。) ・ で表わざれるアルカリハライド低光体。 しかじ

- 2) 前記組成式におけるb かり≤b<10-2である ことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の 『アルカリバライド散光体』
- 3) 前記組成におけるH™かY, La, Lu, Sm, Al, Ca, Cd およびInから遊ばれる少なくとも一種 の三価金属であることを特徴とする特許請求の 範囲第1項もしくは第2項記載のアルガリハラ イド蛍光体。
- 4) 前記組成式におけるX がF, ClおよびBrから 選ばれる少なくとも一種のハロケンであること ・ を特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項 のいずれがの頂記載のアルカリハライド蛍光体。

- 5) 前記組成式におけるMin Be, Mg, Ca, Srおよ びBaから進ばれる少なくとも一種のアルカリ土 類金属であることを特徴とする特許請求の範囲 佐1項乃至前4項のいずれかの項記載のアルカ リハライド蛍光体。
- 6) 前記組成式における。か10 5 ≤ c ≤ 0.1である

ことを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第 5項のいずれかの項記載のアルカリハライド並 光体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はタリウムで付活したアルカリハライド
蛍光体に関するものである。

## (従来技術)

従来アルカリハライド 蛍光体としては Csl:Na、Csl:Tl、CsBr:Tl、RbBr:Eu、RbCl:Eu、KCl:Tl、LiF:Ng等が知られており、この中で Csl:Na やCsl:Tlは X 緑用 I. l. 管に応用されており、CsBr:Tlも同様な用途への応用が試みられている。またRbBr:Eu、、RbCl:Eu や LiF: Ng は 熱暉 尽性 蛍光体であることが 知られており、KCl:Tlも 暉 尽現象を示すことが知られている。

ところで、この蛍光体は輝尽性蛍光体として被写体を透過した放射線を吸収せしめ、その後長波 長町視光および赤外線の一方またはその両方を照射することによって蛍光体が蓄積した放射線エネ

-3-

供することを目的としている。 さらにまた他の目的は、 輝尽発光による残光がない 蛍光体を提供することを目的としている。

## (発明の構成)

本発明者等は前記本発明の目的に沿って高輝度の輝尽発光を示し、発光時間が短く、輝尽発光による現光がない蛍光体について種々検討した結果、下記組成式で表わされるアルカリハライド蛍光体により本発明の目的が達成される。

### 組成式が

Rb,-x・Mx'X・aM"X, ・bM"X, \*\*:cTl・dA

(但し、M"はLi, Na, K およびCsから選ばれる少
なくとも一種のアルカリ金属であり、M"はBe, Mg,
Ca,Sr, Ba, Zn, Cd, Cu およびNiから選ばれる少
なくとも一種の二価金属であり、M"はSc, Y, La,
Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, No, Er,
Tm, Yb, Lu, Al, CaおよびInから選ばれる少なく
とも一種の三価金属であり、X, X' および X\*
はF, Cl, BrおよびI から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、A はEu, Tb, Ce, Tm, Dy,

#### (発明の目的)

本発明はこのような要望に基づいてなされたものであり、より高輝度の輝尽発光を示す蛍光体を提供することを目的としている。また、他の目的は、輝尽励起した際の発光時間が短い蛍光体を提

-4-

Pr. Ho, Nd, Yb, Er, Cd, Lu, Sm, Y, Na, Ag, Cu,

Ng, Pb, Bi, Mn およびInから遊ばれる少なくと も一種の金属である。

また、x, a, b, c およびd はそれぞれ 0 ≦ x < 0.9、0 ≦ a < 0.5、0 ≦ b < 0.5、0 < c < 0.2、 0 ≦ d < 0.2の範囲の数値である。)

で表わされるアルカリハライド蛍光体である。

前記組成式を有する本発明のアルカリハライド 蛍光体に、X線、紫外線、電子線などの放射線を 照射したのち、前記蛍光体を可視光および赤外線 の一方またはその両方を照射して輝尽励起すると、 従来より知られているアルカリハライド蛍光体を 用いて同様の操作を行った場合に比較して明らか に強い輝尽励起を示す。

また前記組成式を有する本発明のアルカリハライド蛍光体に、X線、紫外線、電子線などの放射線を照射したのち、前記蛍光体を可視光および赤外線の一方またはその両方をその強度が矩形に変化するようにして照射し輝尽励起すると、健米より知られているアルカリハライド蛍光体を用いて

同様の操作を行った場合に比較して明らかに輝尽 励起光に対する応答性が良く、また、輝尽の残光 も少ない。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明の前記組成式で表わされる蛍光体は以下に述べる製造方法で製造される。

先ず蛍光体原料としては、

- I) Lif, LiCI, LiBr, LiI, Naf, NaCI, NaBr, NaI, KF, KCI, KBr, KI, RbF, RbCI, RbBr, RbI, Csf, CsCI, CsBr, CsIのうちの1種もしくは2種以上、
- II ) BeFz, BeClz, BeBrz, Belz, MgFz, MgClz,
  MgBrz, Mglz, CaFz, CaClz, CaBrz, Calz, SrFz,
  SrClz, SrBrz, Srlz, BaFz, BaClz, BaBrz,
  BaBrz・211z0, Ba1z, ZnFz, ZnClz, ZnBrz, Znlz,
  CdFz, CdClz, CdBrz, CdIz, CuFz, CuClz, CuBrz,
  CuI, NiFz, NiClz, NiBrz, Nilz のうちの1種もしくは2種以上
- M) Scf., ScCl., ScBr., Sci., Yf., YCl., YBr., Yl., Laf., LaCl., LaBr., Lal., Cef., Cel.,

-7-

よび In 化合物群の うちの 1 種もしくは 2 種以上の共付活剤原料

が用いられる。

- 1

÷:

前記原料を化学量論的に

Rb, -x・Hx<sup>1</sup>X・aH<sup>2</sup>X<sub>2</sub>'・bH<sup>2</sup>X<sub>3</sub>'':cTl・dA

(但し、H<sup>1</sup>はLi, Na, K およびCsから選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、H<sup>2</sup>はBe, Mg,
Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu およびNiから選ばれる少なくとも一種の二価金属であり、H<sup>2</sup>はSc, Y, La,
Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,
Ta, Yb, Lu, Al, GaおよびInから選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、X, X' および X'
はF, Cl, Brおよびl から選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、A はEu, Tb, Ce, Tm, Dy,
Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Na, Ag, Cu,
Ng, Pb, Bi, Nn およびInから選ばれる少なくと

また、x, a, b, c およびd はそれぞれ 0 ≤ x < 0.9、 0 ≤ a < 0.5、0 ≤ b < 0.5、0 < c < 0.2、 0 ≤ d < 0.2の範囲の数値である。) CeBrs, Cels, Prfs, PrCls, PrBrs, Prls,Ndfs, NdCls, NdBrs, Ndls, Pafs, PaCls, PaBrs, Pals, Safs, SaCls, SaBrs, Sals, Eufs,EuCls, EuBrs, Euls, Gdfs, GdCls, GdBrs, Gdls,Tbfs, TbCls, TbBrs, Tbls, Dyfs, DyCls,DyBrs,Dyls, Hofs, HoCls, HoBrs, Hols, Erfs, Ercls, ErBrs, Erls, Tafs, TaCls, TaBrs, Tals,Ybfs, YbCls, YbBrs, Ybls, Lufs, LuCls, LuBrs, Luls, Aifs, AiCls, AiBrs, Alls, Gdfs,GaCls, GdBrs, Gdls, Infs, Incls, InBrs, Inls のうちの1 独もしくは2 独以上、

- (Y) TIF, TICI, TIBr, TII, TI20, TI20, 等のタ リウム化合物のうちの1種もしくは2種以上、 および
- V)Eu化合物群、Tb化合物群、Ce化合物群、Tm化合物群、Dy化合物群、Pr化合物群、Ilo化合物群、Nd化合物群、Yb化合物群、Er化合物群、Gd化合物群、Lu化合物群、Sm化合物群、Y化合物群、Na化合物群、Ag化合物群、Cu化合物群、Na化合物群、Bi化合物群、Na化合物群

-8-

なる混合組成式となるように上配 [ )~ V )の 蛍光 体原料を秤盤し、ボールミル、ミギサーミル、乳 針等を用いて充分に混合する。

次に、得られた蛍光体原料混合物を石英ルツポ 或はアルミナルツポ等の耐熱性容器に光質して電 気炉中で焼成を行う。焼成温度は450 乃至1000℃ が適当である。焼成時間は原料混合物の充質気、 焼成温度等によって異なるが、一般には 0.5 乃

至 6 時間が適当である。焼成雰囲気としては少量 の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化 炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の弱風元性雰囲気、 あるいは窒果ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等 の中性雰囲気が好ましい。なお、上記の焼成条件 で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出し て粉砕し、しかる後焼成物粉末を再び耐熱性容器 に充填して電気炉に入れ、上配と同じ焼成条件で 再焼成を行えば蛍光体の発光輝度を更に高めるこ とかできる。また、焼成物を焼成温度より窒温に 冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気 中で放冷することによっても所望の低光体を得る ことができるが、焼成時と同じ、弱温元性雰囲気 もしくは中性雰囲気のままで冷却する方が、得ら れた蛍光体の輝尽発光輝度をさらに高めることが できる。また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷 却部へ移動をせて、弱恩元性雰囲気もしくは中性 雰囲気で急冷することにより、得られた蛍光体の 輝尽発光輝度をより一層高めることができる。

焼皮後得られる蛍光体を粉砕し、その後洗浄、

-11-

に秤量した後、ボールミルを用いて充分に混合して18種類の蛍光体原料混合物を調合した。

- (1) RbBr 165.4g (1モル) TIBr 0.568g (0.002モル)
- (2) RbBr 165.4g (1モル)
  TIBr 0.568g (0.002モル)
  NaBr 0.0412g (0.0004モル)
- (3) RbBr 165.4g (1モル)
  T1Br 0.568g (0.002モル)
  AgBr 0.0751g (0.0004モル)
- (4) RbBr 165.4g (1 € \(\nu\).
  TIBr 0.568g (0.002 € \(\nu\))
  - Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0.0704<sub>8</sub> (0.0002 € μ)
- (5) RbBr 160.4g (0.97モル)
  CsF 4.56g (0.03モル)
  TlBr 0.568g (0.002モル)
- (6) RbBr 148.9g (0.9モル)

  CsF 15.19g (0.1モル)

  TIBr 0.568g (0.002モル)
- (7) RbBr 115.88 (0.7 = 1)

乾燥、篩い分け等の蛍光体製造に於いて一般に採用されている各種操作によって処理して本発明の 蛍光体を得る。

以上のようにして得られた本発明の蛍光体 Rb, x・Mx\*X・aM\*X, · bM\*X, ":cTI・dA の輝尽 危光スペクトルを第1 図に例示した。具体的な組 成は下記の通りである。

0.97RbBr · 0.03CsF:0.002Tl

すなわち前配蛍光体に80KVp のX 線を照射した 後、該蛍光体を発版波長が780nm の半導体レーザ ーで励起することによって測定した発光スペクト ルである。

また第2図に本発明の蛍光体
Rb, x・Mx<sup>1</sup>X・aM<sup>2</sup>X<sub>2</sub>、・bM<sup>2</sup>X<sub>3</sub>、:cTl・dA の輝尽
励起スペクトルを図示した。80KVp の X 線が照射
した前記蛍光体の輝尽励起スペクトルである。
(実施例)

次に実施例によって本発明を説明する。 実施例 1

各蛍光体原料を下記(1)~(18) に示されるよう

-12-

|     | CsF     | 45.578  | (0.3モル)   |
|-----|---------|---------|-----------|
|     | TIBr    | 0.568g  | (0.002モル) |
| (8) | RbBr    | -148.98 | (0.9モル)   |
|     | CsF     | 15.19g  | (0.1モル)   |
|     | BaFz    | 17.548  | (0.1モル)   |
|     | A I'F a | 0.840g  | (0.01モル)… |
|     | TiBr    | 0.568g  | (0.002モル) |
| 9)  | RbBr.   | 148.98  | (0.9モル)   |
|     | .CsF    | 15.19g  | (0.1モル) ` |
|     | BaC12   | 20.828  | (0.1モル)   |
|     | YF,     | .1.46g  | (0.01モル)  |
|     | T I 2 0 | 0.424g  | (0.001モル) |
| 10) | RbBr ·  | 148.98  | (0.9モル)・  |
|     | Csi     | 25.98g  | (0.1モル)   |
|     | TIBr    | 0.5688  | (0.002モル) |
| 11) | RbBr    | 148.98  | (0.9モル)   |
|     | RbT     | 21.24g  | (0.1モル)   |
|     | T1 20 " | 0.4248  | (0.001モル) |
| 12) | R-68 r  | 148.9g  | (0.9モル)   |
|     | RЫ      | 21.248  | (0.1モル)   |

(0.1モル) Baf, 17.548

(0.001モル)

i.aF 1 1.96g (0.01モル)

> (0.002 ± n) 0.568g TIBr '

148.9g (0.9モル) (13) RbBr

> (0.1モル) 11.90g KBr

(0.001モル) 0.424g T 1 2 0

(14) RbBr 148.9g (0.9モル)

> (0.1モル) 5.848 NaCl

(0.001モル) T120 0.4248

(0.9€ n) (15) RbBr 148.9g

2.59g (0.1モル) LiF

0.424g

T 1 2 0

(18) RbF (0.9モル) 85.02g

> (0.1モル) 21,28g CsBr

(0.001 t n) T120 0.4248

(17) RBCI 108.8g (0.9モル)

LiF 2.59g (0.1モル)

0.4248 (0.001モル) T120

(18) RbI (0.9モル) 191.2g

> (0.1モル) CsBr 21.28g

> > -15-

料(1) を得、更に実施例1と同様にlle-Ne レーザ (633nm、10mW) を用いて輝尽発光輝度を測定した。 結果を第1表に併記する。



T1,0 0.4248 (0.001モル)

次に前記18種類の蛍光体原料混合物をそれぞれ 石灰ポートに詰めて電気炉に入れ焼成を行った。 焼成は2容量%の水嚢ガスを含む窒果ガスを流選 2500cc/分で流しながら650 Cで2時間行い、そ の後室温まで放冷した。

得られた焼成物をポールミルを用いて粉砕した 後、150 メッシュの篩にかけて粒子径をそろえ、 それぞれの蛍光体試料(1)~(18)を得た。

前記量光体試料(1)~(18)を夫々測定用ホルダ に詰めX線管球焦点から100 cmの距離において管 電圧80KVp 、管電流100mA の X 線を 0.1 秒照射し た後、これを10mHのlle-Ne レーザ光(633nm) で励 起し、その蛍光体から放射される暉尽による蛍光 を光検出器で測定した。結果を第1表に示す。 比較例 1

実施例1において蛍光体原料をKCI 74.56g()モ ル)、T120 0.4248(0.001モル)としたこと以外は 実施例1と同様にして蛍光体KC1:0.002T1を得た。 この低光体を用いて実施例1と同様にして比較試

-16-

1 表 .

· 新教教教教教教教教教教教教教教教教教教教教教教教

|         | 街 光 体 の 組 成                   | 輝尽発光輝度<br>λ ex=633nm |
|---------|-------------------------------|----------------------|
| 比較例 1   |                               |                      |
| 比較試料(1) | KC1:0,002T1                   | 1                    |
| 実施例 1   |                               |                      |
| 試料 (1)  | RbBr:0.002T1                  | 8.0                  |
| 試料 (2)  | RbBr:0.002T1 - 0.0004Na       | 9 1                  |
| 試料 (3)  | RbBr:0.002T1 · 0.0004Ag       | 8 8                  |
| 試料 (4)  | RbBr:0.002T1 - 0.0004Eu       | 9 6                  |
| 試料 (5)  | 0.97RbBr · 0.03CsF:0.002T1    | 205                  |
| 試料 (6)  | 0.9RbBr - 0.1CsF:0.002T1      | 176                  |
| 試料 (7)  | 0.7RbBr · 0.3CsF:0.002T1      | 1 2 4                |
| 試料 (8)  | 0.9RbBr · 0.1CsF · 0.1BaF2 ·  |                      |
|         | 0.01A1F3:0.002T1              | 188                  |
| 試料 (9)  | 0.9RbBr · 0.1CsF · 0.1BaClz · |                      |
|         | 0.01YF3:0.002TI               | 185                  |
| 試料 (10) | 0.9RbBr • 0.1Cs1:0.002T1      | 1 4 7                |

| 試料 (11)        | 0.9RbBr • 0.1Rb1:0.002T1       | 1 4 2 |
|----------------|--------------------------------|-------|
| 試料 (12)        | 0.9RbBr · 0.1Rb1 · 0.1BaFz ·   |       |
|                | 0.011.aF <sub>3</sub> :0.002Ti | 150   |
| 試料 (13)        | 0.9RbBr - 0.1KBr:0.002T1       | 1 1 5 |
| 試料 (14)        | 0.9RbBr · 0.1NaC1:0.002T1      | 108   |
| 試料 (15)        | 0.9RbBr · 0.1LiF:0.002T1       | 1 2 1 |
| <b>試料 (16)</b> | 0.9Rbf • 0.1CsBr:0.001T1       | 8 0   |

0.9RbCI - 0.1LiF:0.001T1

0.9Rb1 . 0.1CsBr:0.001T1



7 5

6 0

-- 19 --

光スペクトルである。

試料 (17)

試料 (18)

第2図は前記蛍光体の1例の輝尽励起スペクト ルである。

> 代理人 弁理士 野

# 特開昭61-73787(6)

第1表より本発明の前記蛍光体試料(1)~(18) の輝尽による発光輝度は、比較例1に示した従来 の蛍光体KC1:0.002T1 よりなる比較試料(1) を同 一条件で測定した輝尽による発光暉度より大であ

#### (発明の効果)

以上説明したように、本発明の蛍光体は放射線 を照射した後に、可視光および赤外線の一方また はその両方を照射して輝尽励起したときの輝尽発 光輝度が、従来のアルカリハライド蛍光体に比較 して者しく増大するものである。また、本発明の **蛍光体は放射線を照射した後に、可視光および赤** 外線の一方またはその両方を照射して輝尽励起し たときの輝尽発光の広答特性および輝尽の残光特 性についても、従来のアルカリハライド蛍光体に 比較して改善される。

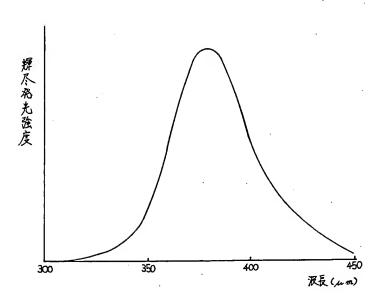
従って、本発明の蛍光体は特に放射線画像変換 パネル用の蛍光体として有用である。

### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の蛍光体の1例の示す暉尽発

-20-

第 1 図



第 2 図

